

Marcelet

1907.

SUR LE DOSAGE
DE
L'OXYDE DE CARBONE
EN PARTICULIER DANS LES FUMÉES DE TABAC

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Novembre 1907

PAR

Henri MARCELET

PRÉPARATEUR DE LA CHAIRE D'ANALYSE ET TOXICOLOGIE

ANCIEN ÉLÈVE DE L'INSTITUT PASTEUR DE PARIS

ANCIEN ÉLÈVE DE L'INSTITUT BOUISSON-BERTRAND DE MONTPELLIER

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

(Concours de fin d'année : Médaille d'argent)

(Concours de travaux pratiques : Médaille d'argent)

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



JURY :

MM. IMBERT, *Professeur, Président*
FONZES-DIACON, *Professeur*
TARBOURIECH, *Agrégé.*

MONTPELLIER

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE GÉNÉRALE DU MIDI

—
1907

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. )	DIRECTEUR.	<i>Physique.</i>
L. COURCHET (I. P. )		{ <i>Hist. natur. des médicaments et Botanique.</i>
C. ASTRE (I. P. )		<i>Chimie générale.</i>
L. PLANCHON (I. P. )		<i>Matière médicale.</i>
F. JADIN (I. P. )		<i>Pharmacie.</i>
H. IMBERT (I. P. )		{ <i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
H. FONZES-DIACON (I. P. )	..	<i>Chimie minérale.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. ASTRUC (A. )	chargé de cours.	<i>Pharmacie galénique.</i>
GAUCHER (I. P. )	ch. de cours.	<i>Botanique cryptogamique.</i>
ASTRUC (A. )	chargé de cours.	<i>Minéralogie et Hydrologie</i>
TARBOURIECH (A. )	ch. de c.	<i>Chimie biologique.</i>

AGRÉGÉS

MM. GAUCHER (I. P. )
ASTRUC (A. )
TARBOURIECH (A. )

Secrétaire : IZARD (I. P. )

NOTA.—L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

ET A MA FAMILLE

H. MARCELET.

A MONSIEUR LE DOCTEUR BORREL

PROFESSEUR A L'INSTITUT PASTEUR

*Hommage de très respectueuse gratitude
pour les savants conseils qu'il nous a prodigués
lors de notre séjour à l'Institut Pasteur.*

A MONSIEUR HENRI IMBERT

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

*Bien faible témoignage de sincère affection
et de profonde reconnaissance.*

H. MARCELET.

A MONSIEUR LE DOCTEUR ARMAND IMBERT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

A MONSIEUR LE PROFESSEUR RODET

DIRECTEUR DE L'INSTITUT BOUISSON-BERTRAND

H. MARCELET.

SUR LE DOSAGE
DE
L'OXYDE DE CARBONE
EN PARTICULIER DANS LES FUMÉES DE TABAC

INTRODUCTION

L'hémoglobine forme avec l'oxyde de carbone une combinaison, l'hémoglobine-oxycarbonée, stable à la température ordinaire et par suite indécomposable par l'oxygène; l'hémoglobine oxycarbonée n'est donc plus transformable en oxyhémoglobine, et l'hémoglobine ainsi combinée dans le sang d'un animal ne peut plus se prêter aux échanges pulmonaires. Donc un animal, vivant dans une atmosphère contenant de l'oxyde de carbone, alors même que cette atmosphère est peu riche en oxyde de carbone, forme des quantités croissantes d'hémoglobine oxycarbonée; et inversement la quantité d'oxyhémoglobine susceptible de se former dans les poumons diminue petit à petit. Un animal vivant dans une atmosphère contenant même des

quantités faibles d'oxyde de carbone doit finir par succomber. Ces faits ont été traduits d'une manière saisissante par certains physiologistes: « La vie dans une atmosphère oxycarbonée équivaut à une saignée. »

Aussi depuis longtemps les pouvoirs publics, et en particulier le Ministère du commerce, se sont-ils préoccupés, et à juste titre, d'étudier avec soin les atmosphères d'immeubles et en particulier d'usines, où l'oxyde de carbone peut arriver à se répandre. C'est ainsi que le Ministère du commerce a prescrit aux inspecteurs du travail d'étudier les atmosphères des salles où sont installés des moteurs dits à gaz pauvre. Ces moteurs utilisent, en effet, comme force motrice, un gaz fabriqué sur place en faisant traverser une colonne de charbon incandescent par un mélange d'air et de vapeur d'eau en proportion convenable. Le gaz produit est alors un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'azote et d'un peu d'acide carbonique. Cet ensemble de gaz mélangé dans le moteur avec l'air nécessaire est enflammé, par les moyens ordinaires, et constitue la force motrice.

C'est donc à juste titre que l'on s'est demandé si, dans le courant d'une journée de fonctionnement de l'appareil, une quantité plus ou moins considérable d'oxyde de carbone ne se répandait pas dans la pièce où respirent le ou les ouvriers préposés à la marche de l'appareil. ALBERT LÉVY et PÉCOUL (1) ont même fait fabriquer par Berlemont un appareil à dosage d'oxyde de carbone basé sur la réaction indiquée par DITTE (2) et appliquée par A. GAUTIER (3)

(1) Albert Lévy et Pécoul; *Annales de l'Observatoire de Montsouris*, 4^e fascicule, 1904.

(2) Ditte; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1870, t. I, p. 318.

(3) A. Gautier; C. R. t. CXXVI, pp. 793, 931, 1299.

au dosage de l'oxyde de carbone. Je reviendrai plus loin sur cet appareil. La réaction est basée sur ce fait que l'oxyde de carbone entre 40° et 100° réduit l'acide iodique anhydre IO^3H en se transformant lui-même en acide carbonique.



GAUTIER pour doser l'oxyde de carbone, qui a réagi, recevait CO^2 dans de la potasse après avoir cependant absorbé I pardu cuivre et H^2O par de l'acide sulfurique, de façon à déterminer l'augmentation de poids de la potasse, due à la formation de CO^3KH . LÉVY et PÉCOUL, en vue surtout d'offrir un procédé de dosage facile de l'oxyde de carbone, ont utilisé le dosage de l'iode mis en liberté dans la réaction et reçu dans le chloroforme. Ce dosage est fait par comparaison avec une échelle sur émail présentant quatre échelons qui correspondent par leur intensité à la quantité d'iode libéré de l'acide iodique et dissous dans le chloroforme, lorsque l'atmosphère étudiée contient 1/100.000, 3/100.000, 6/100.000, 9/100.000, de CO , coloration produite dans le chloroforme par les atmosphères correspondantes, passant sur l'acide iodique dans les proportions du volume de l'aspirateur de l'appareil. Celui-ci, destiné aux usines à gaz pauvre, permet de déterminer la quantité d'oxyde de carbone qui se trouve dans l'atmosphère à un moment quelconque. L'échelle porte du reste les indications de précautions à prendre :

1	3	6	3
<u>100.000</u>	<u>100.000</u>	<u>100.000</u>	<u>100.000</u>
Ventilez	Ventilez très énergiquement	Dangereux	Evacuez

Ces indications précieuses et que je n'ai pas l'intention de critiquer font considérer comme dangereuse une atmosphère

à 6 /100.000 d'oxyde de carbone, soit 0,06 %, soit 0 cc. 06 pour 100 cc. de gaz. Tout le monde sait, d'autre part, que la combustion des matières organiques au contact de l'air donne des gaz qui contiennent une quantité d'autant plus grande d'oxyde de carbone, que la combustion est plus lente, et qu'on a signalé l'existence de l'oxyde de carbone dans les fumées de tabac. Sur les indications de M. H. Imbert, je me suis préoccupé de doser la quantité d'oxyde de carbone contenue dans la fumée des tabacs. Certains fumeurs, en effet, les fumeurs de cigarette en particulier, ne se contentent point d'aspirer la fumée dans la bouche et de la rejeter dans l'atmosphère; ils *avalent* la fumée, ce qui est un terme impropre, car en réalité ils l'aspirent par la trachée en même temps que le gaz de l'atmosphère, pour la rejeter ensuite avec les gaz des échanges pulmonaires. Nous nous sommes donc demandé quelles quantités d'oxyde de carbone le fumeur pouvait mettre ainsi au contact du liquide sanguin, vu la toxicité de l'oxyde de carbone.

Dans le cours de l'exposé de nos résultats analytiques, nous montrerons que cette quantité est assez élevée. Est-ce à dire que les mesures de précautions édictées par les pouvoirs publics et indiquées précédemment sont trop sévères? Certes on ne saurait critiquer dans une semblable occurrence même un excès de précautions. Nous constaterons simplement des faits, nous bornant à regretter que le temps nous manque pour résoudre la question physiologique qui s'y rattache; nous tenons, au contraire, avant d'exposer ce travail, à mettre le lecteur en garde contre des conclusions trop hâtives défavorables aux mesures prises ou au tabac. Ce travail est resté, pour le moment, dans le domaine de l'analyse, sans jamais entrer dans celui de la physiologie.

Du reste, ce qui nous a conduit à le limiter à une question de chimie pure, c'est justement les difficultés que nous avons rencontrées dans l'application de la réaction de GAUTIER pour le dosage de l'oxyde de carbone par l'acide iodique et que nous signalerons au cours de cette étude.

Nous avons divisé notre sujet de la façon suivante :

I. Dosage gazométrique de l'oxyde de carbone dans les fumées de tabacs français et algérien.

a) Ces fumées ne contiennent pas de gaz absorbables par le brome;

b) Fumées de cigarettes;

c) Fumées de pipes.

II. Dosage de l'oxyde de carbone dans ces fumées par l'acide iodique.

a) Appareil d'ALBERT LÉVY et PÉCOUL;

b) Appareil de LÉVY et PÉCOUL modifié.

III. Conclusions.

I

DOSAGE GAZOMÉTRIQUE DE L'OXYDE DE CARBONE DANS LES FUMÉES DE TABAC

Une cigarette, préalablement pesée, par exemple, était allumée à l'extrémité d'un fume-cigarette, lui-même en relation avec un aspirateur à eau. L'aspirateur étant en marche, la cigarette était allumée et entourée d'un tube à boule coudé. La vitesse de la combustion dépendait ainsi de la vitesse d'écoulement de l'eau. Nous avons pu la faire varier de 3 minutes à 35 minutes. Le volume gazeux total séparé de l'eau par une couche d'huile était alors mesuré. Il en était prélevé un volume déterminé de 20 cc. environ, qui était exactement mesuré sur la cuve de DOYÈRE avec régulateur du même auteur. L'affleurement du niveau était lu au moyen d'un viseur à réticule. Le gaz était alors en totalité aspiré dans une pipette de SALET, modifiée par OGIER, et contenant une solution de potasse à 1,33. Le gaz, débarrassé de CO^2 , passait ensuite, après lavage à l'eau, dans une seconde pipette de SALET contenant SO^4H^2 concentré; puis le résidu était mesuré comme précédemment sur la cuve de DOYÈRE. La diminution de volume représentait donc l'acide carbonique et la vapeur d'eau.

Le gaz résiduel était alors introduit dans une éprouvette, agité avec du brome suivant la méthode de BERTHELOT,

lavé à nouveau, desséché dans la pipette à acide sulfurique concentré et mesuré sur la cuve. La nouvelle diminution de volume représentait les carbures non saturés absorbables par le brome.

L'oxygène était dosé dans ce second résidu en l'absorbant au moyen d'une nouvelle pipette contenant du pyrogallate de potasse. Après lavage à l'eau, il était desséché sur SO^4H^2 concentré et mesuré. La nouvelle diminution de volume représentait l'oxygène.

Enfin le troisième résidu était aspiré dans une nouvelle pipette contenant du chlorure cuivreux chlorhydrique étendu de trois volumes environ d'eau, puis, après absorption totale de CO par le réactif, il était lavé à l'eau, desséché sur l'acide sulfurique et mesuré une dernière fois. Cette dernière diminution de volume indiquait le volume d'oxyde de carbone contenu dans la prise d'essai.

Avec ces résultats, il était facile de calculer le pourcentage des gaz dosés, de déterminer la quantité de chaque gaz contenu dans le mélange gazeux, par suite la quantité de chacun d'eux fourni par une cigarette ou par 1 gramme de tabac.

Pour éviter toute cause d'erreur, il a toujours été fait au moins deux dosages de chaque atmosphère analysée; chaque tableau d'analyse donné ci-après comporte donc :

1^o La quantité de tabac sur laquelle l'opération a été faite;

2^o Le volume gazeux total recueilli ;

3^o Un numéro d'ordre pour chaque atmosphère correspondante;

4^o Les résultats analytiques de la prise d'essai de l'atmosphère étudiée;

- 5° Ces mêmes résultats rapportés à 100 volumes de gaz;
- 6° Ces mêmes résultats rapportés à la prise de substance;
- 7° Enfin ces mêmes résultats rapportés à 1 gramme de tabac.

*a) Les fumées de tabac ne contiennent pas de carbures
absorbables par le brome*

Ce fait résulte des quatre résultats suivants obtenus deux par deux sur deux atmosphères différentes, l'une représente les produits gazeux de la combustion de 0 gr. 80 de tabac Scaferlatti en quatre à cinq minutes, l'autre les produits gazeux fournis par 1 gr. 40 de tabac à la suite d'une combustion de dix minutes de durée.

Démonstration de l'absence de carbures absorbables par Br.

Expériences sur Scaferlatti à 0 fr. 50 le paquet de 40 gr.

		EXPÉRIENCE I		EXPÉRIENCE II	
Poids de la cigarette.....		0 gr. 80		1 gr. 40	
Volume gazeux total.....		1.250 ^{cc}		2.250 ^{cc}	
Durée de la combustion.....		4 à 5 minutes		10 minutes	
		A	B	A	B
Analyse gazo- métrique de ce gaz	Prise d'essai sur H ² O.....	19.60	19.75	20.50	22.80
	Après absorption de CO ²	18.80	18.95	19.50	21.70
	Après absorption des carbures non saturés	18.80	18.95	19.50	21.70
	Après absorption de O.....	16.30	16.50	17.20	18.95
	Après absorption de CO.....	16.00	16.20	16.80	18.50
Calcul du pourcentage	Acide carbonique.....	4.08	4.05	4.87	4.82
	Hydrocarbures absorbables par Br.	0.00	0.00	0.00	0.00
	Oxygène.....	12.75	12.40	11.74	12.67
	Oxyde de carbone.....	1.53	1.51	1.95	1.96
	Résidu.....	81.63	82.02	81.95	81.14
	TOTAL.....	99.99	99.98	100.51	100.59
Quantité de gaz rapportée à la cigarette	Acide carbonique.....	51.00	50.62	109.97	108.45
	Hydrocarbures absorbables par Br.	0.00	0.00	0.00	0.00
	Oxygène.....	159.37	155.00	264.35	285.07
	Oxyde de carbone.....	19.12	18.87	43.87	44.10
	Résidu.....	1020.37	1025.25	1843.87	1825.65
	TOTAL.....	1249.86	1249.74	2260.06	2263.27
Quantité de gaz rapportée à 1 gr. de tabac	Acide carbonique.....	63.75	63.27	78.55	77.46
	Hydrocarbures absorbables par Br.	0.00	0.00	0.00	0.00
	Oxygène.....	199.21	193.75	188.82	203.62
	Oxyde de carbone.....	23.90	23.43	31.33	31.50
	Résidu.....	1275.46	1281.56	1317.05	1304.03
	TOTAL.....	1562.32	1562.01	1615.75	1616.61

b) Analyse des fumées de cigarettes

Les expériences suivantes ont été faites avec les cigarettes obtenues au moyen : 1^o de Scaferlatti ordinaire; 2^o de cigarettes élégantes Maryland; 3^o de cigarettes élégantes caporal supérieur; 4^o de cigarettes caporal doux; 5^o de cigarettes algériennes Bastos. Les expériences précédentes ayant montré que les produits gazeux de la combustion des tabacs ne contiennent pas d'hydrocarbures absorbables par le brôme, cette partie de l'analyse n'a plus été faite.

VARIÉTÉS		Scaferlati à 0 fr. 50 le paquet de 40 gr.				C		CIGARETTES BASTOS							
Poids de la cigarette.....		0 gr. 80 1.250 ^{cc}		0 gr. 65 1.300 ^{cc}		0 gr. 87 1.400 ^{cc}		1 gr. 10 2.000 ^{cc}				1 gr. 20 2.000 ^{cc}		1 gr. 30 2.000 ^{cc}	
Volume gazeux total.....		4 à 5 minutes		10 minutes		4 à 5 minutes		3 à 4 minutes				10 minutes		15 à 20 minutes	
Durée de la combustion.....															
Numéros d'ordre des atmosphères....		1		2		3		24				25		26	
		A	B	A	B	A	B	A	B	C	D	A	B	A	B
Analyse gazométrique de ce gaz	Prise d'essai sur H ² O.....	19.8	19.7	24.8	21.9	24.2	24.5	18.25	18.75	20.00	15.60	24.1	24.5	24.5	24.6
	Après absorption de CO ²	19.1	18.9	22.7	20.1	21.3	21.8					21.55	21.9	21.45	21.5
	— — O.....	16.5	16.4	20.0	17.8	19.1	18.7	15.30	15.80	16.60	12.90	19.5	19.9	19.70	19.8
	— — CO.....	16.2	16.1	19.5	17.35	18.5	18.25	15.10	15.60	16.40	12.75	18.5	18.9	18.90	19.05
Calcul du pourcentage	Acide carbonique.....	3.58	4.05	8.47	8.21	11.98	11.02					10.58	10.61	12.44	12.60
	Oxygène.....	13.13	12.69	10.88	10.95	9.09	12.65	16.49	15.79	17.00	17.30	8.50	8.16	7.14	6.91
	Oxyde de carbone.....	1.51	1.52	2.01	2.05	2.47	1.83	1.09	1.06	1.00	0.96	4.14	4.08	3.26	3.25
	Résidu.....	81.81	81.72	78.62	79.22	76.44	74.48	82.42	83.20	82.00	81.73	76.76	77.14	77.14	77.23
	TOTAL.....	100.03	99.98	99.98	100.43	99.98	99.98	100.00	100.05	100.00	99.99	99.98	99.99	99.98	99.99
Quantité de gaz rapportée à la cigarette	Acide carbonique.....	44.75	50.62	110.11	106.73	179.70	110.20					211.60	212.20	248.80	252.00
	Oxygène.....	164.12	158.62	141.44	142.35	136.39	126.50	329.80	315.80	340.00	346.00	170.00	163.20	142.80	138.20
	Oxyde de carbone.....	18.87	19.00	26.13	26.65	37.05	18.30	21.80	21.20	20.00	19.20	82.80	81.60	65.20	65.00
	Résidu.....	1022.62	1021.50	1022.06	1029.86	1146.60	744.80	1648.40	1664.00	1640.00	1634.60	1536.20	1542.80	1542.80	1544.60
	TOTAL.....	1250.36	1249.74	1299.74	1305.59	1499.70	999.80	2000.00	2001.00	2000.00	1999.80	1999.60	1999.80	1999.60	1999.80
Quantité de gaz rapportée à 1 gr. de tabac	Acide carbonique.....	55.93	63.27	169.40	164.20	160.44	117.86					176.33	176.83	191.38	193.84
	Oxygène.....	205.15	198.27	217.60	219.00	121.75	135.29	299.81	287.09	309.09	314.54	141.66	136.00	109.84	106.30
	Oxyde de carbone.....	23.58	23.75	40.20	41.00	33.08	19.57	19.81	19.27	18.18	17.45	69.00	68.00	50.17	50.00
	Résidu.....	1253.25	1276.87	1572.40	1584.40	1023.74	796.57	1498.54	1512.72	1490.90	1486.00	1271.00	1285.66	1286.76	1188.15
	TOTAL.....	1537.91	1562.16	1999.60	2008.60	1339.01	1069.29	1818.16	1819.08	1818.17	1817.99	1657.99	1666.49	1538.15	1538.29

Dans ces expériences, la durée de la combustion a varié de 3 à 35 minutes. Le volume gazeux total de gaz dégagé par une cigarette s'est ainsi élevé de 1,300 cc. à 3,500 cc. en chiffres ronds pour la combustion de 35 minutes.

La quantité d'oxyde de carbone fournie par 1 gramme de tabac est variable et loin d'être proportionnelle à la durée de la combustion. Elle doit varier du reste suivant de nombreux facteurs : humidité du tabac, état hygroscopique de l'air, pression du tabac dans la cigarette, etc.

Dans l'expérience 8 où elle est le plus faible, le volume de CO dû à une cigarette de 1 gr.20 est de 28 cc., soit 23 cc. pour 1 gramme de tabac. La richesse en CO de l'atmosphère, produite par cette cigarette, de 3,500 cc., en chiffres ronds, mesurés à la pression et à la température de l'expérience, était de 0.80/100, soit 8/1.000, soit 800/100.000.

Dans l'expérience 26, une cigarette Bastos de 1 gr. 30, brûlant en quinze ou vingt minutes, a donné 65 cc. de CO pour une atmosphère de 2,000 cc. mesurés dans les mêmes conditions de pression et de température. Elle contenait donc 7,14/100, soit 71,4/1.000, soit 7.140/100.000 d'oxyde de carbone.

La plus forte proportion de ce gaz m'a été donnée par l'expérience 25 portant sur une cigarette Bastos de 1 gr. 20 brûlée en dix minutes. Il s'est formé ainsi un mélange gazeux de 2,000 cc. contenant 8,50/100 de CO, soit 85/1.000, soit 8.500/100.000.

Si l'on admet un fumeur, consommant 20 gr. de tabac par jour, ce qui n'est pas rare, ce fumeur produira en oxyde de carbone 466 cc.6 (expérience 8), 1,000 cc. (expérience 26), ou 1760 cc. (expérience 25) en vingt-quatre heures, à la pression et à la température de l'expérience faite.

c) *Dosage de l'oxyde de carbone dans les fumées de pipe*

L'opération de combustion était conduite de la même façon, avec cette différence qu'une pipe Gambier était adaptée à l'aspirateur.

La durée de la combustion a varié de cinq minutes à trente minutes. La quantité d'oxyde de carbone produite par 1 gr. de tabac est allée de 53 cc. à 109 cc. En rapportant ces quantités à 20 gr. de tabac fumé dans les vingt-quatre heures, un fumeur de pipe produit donc de 1,060 cc. à 2,180 cc. d'oxyde de carbone. Il est vrai qu'ici le danger est beaucoup moindre pour le fumeur, qui n'aspire jamais (n'avale jamais) la fumée de la pipe.

[illegible]

En somme, un fumeur qui consomme 20 gr. de tabac par jour rejette dans l'atmosphère de 400 à 2,000 cc. d'oxyde de carbone dans la journée. Il y aurait donc un grand intérêt à étudier la quantité d'oxyde de carbone qui se trouve dans une atmosphère confinée où l'on fume, comme dans celle des cafés et de certains music-hall. Je dirai dans la seconde partie pour quelle raison cette recherche, qui, dès le début, était comprise dans mon programme, n'a pas été poursuivie. Mais je pense, d'ores et déjà, que les résultats précédents sont suffisamment significatifs. Le fumeur de cigarettes, qui avale la fumée, joue avec l'intoxication par l'oxyde de carbone, et tout fumeur, surtout le fumeur de pipe, serait donc un danger, non seulement pour lui, mais encore pour ses voisins.

II

DOSAGE DE L'OXYDE DE CARBONE PAR LA MÉTHODE A L'ACIDE IODIQUE

J'avais l'intention, ainsi qu'il vient d'être dit, de doser l'oxyde de carbone dans les atmosphères où l'on fume. Mais la quantité de ce gaz devant être *a priori* faible, j'ai dû me préoccuper d'une méthode de dosage plus sensible que la méthode gazométrique. Dans celle-ci, les prises d'échantillon ne peuvent guère être supérieures à 20 cc.; on ne peut compter, d'autre part, apprécier sur ce volume une diminution inférieure à 0^{cc}.05, ce qui, pour l'oxyde de carbone, correspondrait à une atmosphère de 0.25/100, soit 2.5/1.000, soit 250/100.000, richesse qui est bien supérieure à celle que l'on obtiendrait dans une salle de café, par exemple, ainsi qu'il est facile de le démontrer par le calcul.

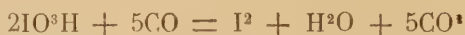
C'est alors que j'ai songé à appliquer à des atmosphères pauvres en oxyde de carbone la méthode de dosage de ce gaz par l'acide iodique.

a) Appareil de Lévy et Pécoul

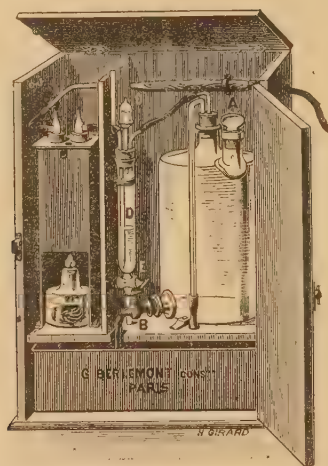
J'ai indiqué dans l'introduction que DITTE (1) avait d'abord démontré que l'acide iodique anhydre IO_3H , chauffé entre 40° et 100°, est réduit par l'oxyde de carbone, avec

(1) Ditte. *Loc. cit.*

mise en liberté d'iode, formation d'eau et d'acide carbonique d'après l'équation



GAUTIER s'est servi de cette réaction pour doser des quantités très faibles d'oxyde de carbone dans diverses atmosphères (1), la quantité de CO était déterminée par ce savant en dosant pondéralement CO^2 formé et reçu sur de la potasse. Depuis lors A. LÉVY et PÉCOUL ont modifié la méthode en dosant volumétriquement l'iode mis en liberté et reçu dans le chloroforme. Ils ont fait construire pour cela par Berlemont l'appareil précédemment indiqué et représenté par la figure ci-contre.



Il se compose d'un tube en U contenant de l'acide iodique anhydre et placé lui-même dans une petite étuve à air qu'on peut chauffer au moyen d'une lampe à alcool. Les extrémités

(1) A. Gautier. *Loc. cit.*

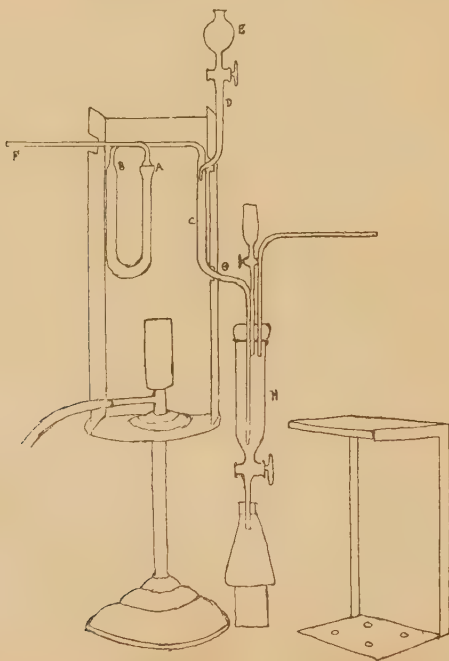
du tube en U émergent du bain et contiennent un tampon de laine de verre. L'une des ouvertures du tube en U communique par un joint en caoutchouc avec un tube rempli de laine de verre, qui permet l'introduction de l'air de l'atmosphère par aspiration dans le tube à acide iodique. L'autre extrémité du tube est reliée à un tube abducteur conduisant les gaz de la réaction dans une petite éprouvette à robinet inférieur, dans laquelle on met un certain volume de chloroforme et une petite couche d'eau. Cette éprouvette est elle-même réunie à un flacon en verre à tubulure inférieure qui doit être rempli d'eau au commencement de l'opération et sert d'aspirateur. Un robinet, relié par un caoutchouc à un petit morceau de tube effilé, permet l'écoulement de l'eau à une vitesse dont le maximum dépend du diamètre du tube.

C'est avec cet appareil que nous avons essayé de doser l'oxyde de carbone, tout d'abord dans le gaz de l'éclairage du laboratoire, ensuite dans les gaz des fumées de cigarettes. Dans tous les cas, nous n'avons trouvé par cette méthode que des quantités d'oxyde de carbone bien inférieures à celles que nous avons trouvées par la méthode gazométrique. Nous avons incriminé en premier lieu l'appareil lui-même. Il a été indiqué que les extrémités du tube à acide iodique, contenant du coton de verre, émergeaient de l'étuve. C'est là un vice de construction assez grave quand il s'agit de doser l'oxyde de carbone dans une atmosphère assez riche. A la fin de l'opération, la laine de verre est devenue jaune par suite de l'iode déposé et l'on peut même voir des cristaux d'iode dans le tube abducteur. C'est donc à ce vice de construction que nous avons tout d'abord attribué la faiblesse des résultats obtenus. Il est du reste fort possible que, pour

les atmosphères spéciales étudiées par les auteurs, lesquelles ne contenaient que quelques 100.000^{mes} d'oxyde de carbone, l'instrument fût satisfaisant; mais dans le cas qui nous occupe, l'inconvénient signalé était évident.

b) Modification de l'appareil de A. Lévy et Pécoul

Des tentatives faites avec l'appareil de A. LÉVY et PÉCOUL, construit au moyen de tubes en U fermés par des tubes à dégagement rodés à l'émeri et plongés entièrement dans l'étuve, nous ayant montré qu'il était impossible, même dans les meilleures conditions, d'empêcher l'iode formé de rester dans les rodages vaselinés du tube, nous avons, avec M. H. IMBERT, fait construire par Berlemont le tube à acide iodique de la forme représentée par la figure ci-contre.



Il diffère de celui de A. LÉVY et PÉCOUL en ce que l'une des extrémités (A) par laquelle le gaz arrivera est formée par un petit tube rodé à l'émeri qui permet l'introduction de l'acide iodique, l'autre extrémité (B) est étirée en un tube directement soudé à un demi-tube en U étiré (C) à son tour, en un tube d'un diamètre plus faible à son extrémité inférieure (G), et celle-ci peut être engagée dans l'éprouvette à chloroforme (H) de l'appareil de Lévy et Pécoul. A la partie supérieure de ce tube (C) est soudée une ampoule à robinet (E).

Tout l'appareil peut être introduit dans une étuve à air, d'où émergent seulement le tube D et les extrémités F et G des tubes en U. Lorsque l'oxyde de carbone passe dans ce tube chauffé entre 40° et 100°, l'iode formé est entraîné dans le tube C et il ne s'en dépose que dans la partie G émergeant de l'étuve. Après l'opération et refroidissement de l'appareil, cet iode peut être entraîné dans l'éprouvette par du chloroforme introduit par l'ampoule à robinet E. Ainsi tout l'iode de la réaction est récupéré et peut être dosé par l'hypo-sulfite de sodium.

c) Dosage de l'oxyde de carbone dans les fumées de cigarettes
par la méthode à l'acide iodique

L'opération était conduite de la façon suivante : un certain volume de gaz, analysé gazométriquement comme il a été indiqué précédemment, était prélevé dans une éprouvette graduée sur la cuve à eau. On en mesurait le volume et on notait la pression et la température. Cette prise d'essai était absorbée dans un aspirateur à eau contenant une couche d'huile; puis l'aspirateur était mis en communication

avec l'appareil de A. LÉVY et PÉCOUL modifié, par l'intermédiaire d'un tube à acide sulfurique concentré, d'un tube à potasse caustique solide, puis d'un tube à boule contenant une solution de potasse, ce dernier permettant surtout de voir la vitesse du courant gazeux.

L'iode mis en liberté-était dosé à l'hyposulfite de soude. Du poids de l'iode on déduisait celui de l'oxyde de carbone correspondant. Le poids de l'oxyde de carbone, trouvé divisé alors par la densité de ce gaz à 0° et 760, permettait d'en calculer le volume dans ces conditions de température et de pression.

D'autre part, on calculait la quantité d'oxyde de carbone sec à 0° et 760 que contenait l'atmosphère elle-même ramenée à l'état sec à 0° et à 760, au moyen de la pression et de la température à laquelle s'effectuaient toutes les mesures gazométriques. Dans le tableau analytique suivant se trouve par suite inscrit un numéro d'ordre qui est celui de l'atmosphère analysée gazométriquement et dont les résultats ont été indiqués antérieurement. On a noté ensuite les pressions et les températures des volumes gazeux, la température à laquelle a été porté l'acide iodique, enfin les volumes de solution d'hyposulfite de soude employés, le poids et les volumes d'oxyde de carbone correspondants et rapportés soit à la prise d'essai, soit à 100 du mélange gazeux sec à 0° et à 760.

Je dois dire que, pour des atmosphères à 5 ou 6 % (gaz de l'éclairage et certaines atmosphères de cigarettes à 3 ou 4 %), les résultats donnés par la méthode à l'acide iodique ont toujours été incomparablement plus faibles de 2 à 4 % que ceux fournis par la méthode gazométrique, et cela quelle qu'ait été la lenteur de passage du gaz sur le réactif.

Devant ces résultats inattendus, nous avons pensé que la réaction de l'oxyde de carbone sur l'acide iodique était incomplète lorsque l'atmosphère est trop riche en oxyde de carbone. Pour cette raison, nous avons fait un certain nombre d'expériences rapportées ci-après en faisant une prise d'essai de gaz préalablement analysé par la méthode gazométrique et diluant cette prise d'essai dans un volume assez considérable (1.000 cc. environ) d'air.

Dosage volumétrique de l'oxyde de carbone par l'acide iodique

N° d'ordre des atmosphères précéd. analysées	17	20			23			
	A	A	B	C	A	B	C	D
Pression	761	762	760	760	758	758	757	758
Température.	20	25	23	23	26	26	26	23
Prise d'essai sur H ² O la temp. ordinaire...	190	53	78	58	49.2	98.5	197	195
» » à 0° et 760.....	172.6	47.1	69.7	51.8	47.9	86.9	172.6	173.4
Dilution approximative en cc.....	0	1000	1000	1000	1000	1000	1000	0
Température de l'acide iodique.....	100-110	100-110	100-110	100-110	100-110	100-110	100-110	100-110
Volume de S ³ O ³ Na ² à 2g411° / ₁₀₀ employé en cc.	5.2	1.7	2.35	1.8	1.5	2.7	5.2	3.7
Poids de CO correspondant en gr.....	0.003536	0.001156	0.001598	0.001224	0.001020	0.001836	0.003536	0.002516
Volume de CO dans le gaz primitif { calculé.	2.04	2.21	2.21	2.21	1.82	1.82	1.82	1.82
à l'état sec, à 0° et à 760mm. } trouvé.	1.63	1.95	1.82	1.87	1.69	1.69	1.62	1.15

Si l'on considère les expériences 17 et 23 (A) faites avec des fumées de cigarette non diluées et dont l'atmosphère contenait respectivement 2,04 et 1,82 pour cent d'oxyde de carbone, soit $20,4/1.000$ — $2.040/100.000$, et $18,2/1.000$ — $1.820/100.000$, il y a entre les résultats gazométriques de la méthode à l'acide iodique des écarts qui sont respectivement de 0,41 % et de 0,67 %. Au contraire, dans les expériences 20 (A, B et C) et 23 (A, B et C.), les écarts varient de 0,39 et de 0,20.

La série des quatre essais des expériences de l'atmosphère 23 est même particulièrement instructive. Pour le gaz non dilué (essai D), l'écart entre les deux méthodes est de 0,67 % en volume, pour l'essai C (prise d'essai 197cc. = 172cc.6 de gaz sec à 0° et à 760, dilué à 1.000cc.) qui contient par conséquent environ 0,35 % d'oxyde de carbone, l'écart n'est plus que de 0,20 % sur la quantité totale de CO. Enfin, pour les expériences A et B qui représentent des atmosphères de richesse respective 0,798 et 0,157 %, l'écart entre les deux méthodes n'est plus que de 0,13 pour cent.

Les atmosphères les moins diluées donnent donc le plus grand écart, ce qui explique les différences considérables que nous avons antérieurement indiquées pour des mélanges gazeux plus riches en oxyde de carbone (3 à 5 %). Dans ce cas, la réaction est partielle et l'on ne saurait compter sur la méthode à l'acide iodique. Quelle que soit la lenteur avec laquelle on fait passer le gaz, tout l'oxyde de carbone n'est pas transformé, du moins dans les appareils du genre de celui de LÉVY et PÉCOUL comportant une épaisseur d'acide iodique de quelques centimètres seulement. Au contraire, on peut considérer la réaction comme complète s'il s'agit de

mélange gazeux à 0,8 % d'oxyde de carbone. Il ne paraît pas douteux cependant qu'en augmentant l'épaisseur de réactif à faire traverser, on ne puisse arriver à de bons résultats avec des atmosphères riches en oxyde de carbone.

Telles sont les difficultés qui m'ont empêché de poursuivre les expériences dans la voie où j'aurais voulu les voir entrer. Il est évident, en effet, que, pour doser l'oxyde de carbone dans une atmosphère confinée, la méthode gazométrique manque de sensibilité, et d'autre part je devais être sûr des résultats fournis par la méthode à l'acide iodique, permettant d'atteindre à une sensibilité plus considérable.

III

CONCLUSIONS

Des recherches que je viens d'exposer, il résulte que :

1^o 1 gramme de tabac en cigarette peut donner de 20 à 80 cc. d'oxyde de carbone. Un fumeur qui consomme en cigarettes 20 grammes de tabac par jour, produit donc de 400 à 1.600 cc. d'oxyde de carbone; en supposant qu'il aspire seulement $\frac{1}{10}$ du gaz toxique produit, en avalant la fumée, il aspire donc de 40 à 160 cc. d'oxyde de carbone par jour.

2^o La combustion de 1 gramme de tabac dans une pipe fournit de 53 à 109 cc. d'oxyde de carbone. Un fumeur qui consomme 20 grammes de tabac par jour produit donc de 1.060 cc. à 2.180 cc. de ce gaz.

3^o J'ai montré que l'appareil de ALBERT LÉVY et PÉCOUL, du moins en ce qui concerne l'exemplaire que nous possédons au laboratoire de toxicologie de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier, ne saurait être employé au dosage de l'oxyde de carbone des atmosphères un peu riches, par suite du dépôt d'iode qui se produit dans toutes les parties du tube qui émergent de l'étuve à air dans laquelle il est chauffé.

4^o Nous indiquons avec M. H. IMBERT une modification de l'appareil qui obvie à cet inconvénient.

5° Enfin j'ai montré que dans les appareils précédents, en raison de la faible épaisseur d'acide iodique anhydre traversée par les gaz, il y a lieu de n'essayer que des atmosphères dont la richesse gazeuse ne dépasse pas 1 % si l'on ne veut s'exposer à des erreurs qui peuvent atteindre même les 3/5 de l'oxyde de carbone à doser.

Vu : bon à imprimer :
Montpellier, le 13 Novembre 1907.
Le Président de la Thèse,
H. IMBERT.

Vu et approuvé :
Montpellier, le 13 Novembre 1907.
Le Directeur de l'École,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 13 Novembre 1907.
Le Recteur :
ANT. BENOIST.

LISTE DES PRÉPARATIONS

1° Dithymol biiodé.....	100 gr.
2° Oxyde mercurique jaune.....	50 gr.
3° Bromhydrate de quinine.....	50 gr.
4° Antimoine purifié.....	100 gr.
5° Tablettes de soufre de IV.....	N° 100
6° Laudanum de Sydenham.....	50 cc.
7° Extrait de ratanhia.....	30 gr.
8° Sirop d'orgeat.....	Un litre.



